

[Sign In](#) | [My EndNote Web](#) | [My ResearcherID](#) | [My Saved Searches](#) | [Log Out](#) | [Help](#)ISI Web of Knowledge<sup>SM</sup>Take the next step 

Derwent Innovations Index

Additional Resources

[Search](#)[Cited Patent  
Search](#)[Compound  
Search](#)[Advanced  
Search](#)[Search  
History](#)[Marked List  
\(0\)](#)Derwent Innovations Index<sup>SM</sup>[<< Back to results list](#)[Record 1 of 1](#)Record from Derwent Innovations  
Index<sup>SM</sup>

Quartz glass for manufacturing semiconductor wafer, has specified amount of metallic element and foreign material with projected area satisfying specified transmittance of visible ray

## Suggest a correction

If you would like to improve the quality of this product by suggesting corrections, please fill out this form.

[Print](#) [E-mail](#) [Add to Marked List](#) [Save to EndNote Web](#)  
[Save to EndNote](#) [RefMan](#) [ProCite](#) more options**Patent Number(s):** [~JP2002220252-A](#) [Original](#); KR2002051821-A; KR458414-B**Patent Assignee(s) and Codes(s):** SHINETSU SEKIEI KK (SHIN-Non-standard)  
SHINETSU QUARTZ PROD CO LTD (SHIN-Non-standard)**Derwent Primary Accession Number:** 2002-709716 [76]**Citing Patents:** 1

**Abstract:** NOVELTY - The quartz glass has a composition containing 0.1-20 wt% of metallic element, hydroxyl concentration of 100-2000 ppm and small amount of foreign material. The optical transmittance of visible ray is 50%/cm for a projection area of 100 mm squared/100 cm cubed block.

**USE** - For semiconductor wafer manufacture.

**ADVANTAGE** - Facilitates excellent quartz glass with plasma corrosion resistance.

**DETAILED DESCRIPTION** - An INDEPENDENT CLAIM is included for quartz glass manufacturing method.

[Show Documentation Abstract](#)**International Patent Classification:** C03B-020/00; C03C-003/06; H01L-021/3065; H01J-035/10**Derwent Class Code(s):** L03 (Electro-(in)organic, chemical features of electrical devices); U11 (Semiconductor Materials and Processes); L01 (Glass including composition, forming, but not containers); V05 (Valves, Discharge Tubes and CRTs)**Derwent Manual Code(s):** L04-X; U11-A05B

## Patent Details:

Patent Number	Publ. Date	Main IPC	Week	Page Count	Language

~JP2002220252-A	09 Aug 2002	C03C-003/06	200277	Pages: 5	
KR2002051821-A	29 Jun 2002	C03B-020/00	200301		
KR458414-B	26 Nov 2004	C03B-020/00	200523		

**Application Details:**

~JP2002220252-A	JP008084	16 Jan 2001
KR2002051821-A	KR071762	19 Nov 2001
KR458414-B	KR071762	19 Nov 2001

**Further Application Details:**

KR458414-B	Previous Publ.	Patent	KR2002051821
------------	----------------	--------	--------------

**Priority Application Information and Date:**

JP390823	22 Dec 2000
JP395988	26 Dec 2000
JP008081	16 Jan 2001
JP008082	16 Jan 2001
JP008083	16 Jan 2001
JP008084	16 Jan 2001

&lt;&lt; Back to results list

Record 1 of 1

Record from Derwent Innovations Index<sup>SM</sup>**Output Record****Step 1:**

- ☐ Patent Number, Title, Assignees, Inventors  
☐ plus Abstract  
☒ Full Record

**Step 2:**

[How do I export to bibliographic management software?]

[Print](#) [E-mail](#) [Add to Marked List](#)
[Save to EndNote<sup>®</sup> Web](#)[Save to EndNote<sup>®</sup>, RefMan, ProCite](#)Save to other Reference Software [Save](#)View in [简体中文](#) [English](#)

Please give us your feedback on using ISI Web of Knowledge.

Acceptable Use Policy  
Copyright © 2008 Thomson Reuters



THOMSON REUTERS

Published by Thomson Reuters

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-220252  
(P2002-220252A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 3 C 3/06		C 0 3 C 3/06	4 G 0 1 4
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	F 4 G 0 6 2
			A 5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	B
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-8084(P2001-8084)

(22) 出願日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72) 発明者 佐藤 龍弘

福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地

信越石英株式会社石英技術研究所内

(72) 発明者 吉田 宜正

福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地

信越石英株式会社石英技術研究所内

(74) 代理人 100080230

弁理士 石原 昭二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石英ガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体製造に用いられるプラズマ反应用治具材料として、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れた石英ガラス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属元素を含有しプラズマ耐食性を増大した石英ガラスであり、該金属元素の濃度が0.1~20wt%、OH濃度が100~2000ppm、石英ガラス体中の泡と異物の含有量が100cm<sup>3</sup>当たりの投影面積で100mm<sup>2</sup>未満で、可視光線の内部透過率が50%/cm以上であるようにした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素を含有しプラズマ耐食性を増大した石英ガラスであり、該金属元素の濃度が0.1～20wt%、OH濃度が100～2000ppm、石英ガラス体中の泡と異物の含有量が100cm<sup>3</sup>当たりの投影面積で100mm<sup>2</sup>未満で、可視光線の内部透過率が50%/cm以上であることを特徴とする石英ガラス。

【請求項2】 前記金属元素がZrであることを特徴とする請求項1記載の石英ガラス。

【請求項3】 石英ガラス粉と金属元素化合物を混合した粉体を、ベルヌイ法により、雰囲気中の水素/酸素の分子量比が2～10の範囲である加熱領域で熔融堆積させることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項4】 前記金属元素化合物が、酸化ジルコニウム及び/又は硝酸ジルコニルである請求項3記載の石英ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体製造に用いられかつプラズマ耐食性に優れた石英ガラス及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【関連技術】半導体の製造、例えば半導体ウェーハの製造においては、近年における大口径化の増大とともにエッチング工程などにおいてプラズマ反応装置を用いることによって処理効率を向上させることが行われている。例えば、半導体ウェーハのエッチング工程においては、プラズマガス、例えばフッ素(F)系プラズマガスを用いたエッチング処理が行われる。

【0003】しかし、従来の石英ガラスを、例えばF系プラズマガス雰囲気中に置くと、石英ガラス表面でSiO<sub>2</sub>とF系プラズマガスが反応して、SiF<sub>4</sub>が生成し、これは、沸点が-86℃である為容易に昇華し、石英ガラスは多量に腐食して、減肉したり面荒れが進行し、F系プラズマガス雰囲気では、治具としての使用に適さなかった。

【0004】このように、従来の石英ガラスは、半導体製造におけるプラズマ反応、特にF系プラズマガスを用いるエッチング処理に対しては耐食性、即ちプラズマ耐食性に大きな問題が生じていた。そこで、アルミニウムやアルミニウム化合物を石英ガラス部材表面に被覆してプラズマ耐食性を向上させる提案(特開平9-95771号、特開平9-95772号、特開平10-139480号)や、石英ガラスに対してアルミニウムを含有せしめることによってプラズマ耐食性を向上させたプラズマ耐食性ガラスについての提案がなされている(特開平11-228172号公報)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、石英ガラスのプラズマ耐食性をさらに向上させるべく種々研究を

進めているが、その一環として、石英ガラス粉にアルミナ粉を5wt%混合したものを、真空中で加熱溶融して石英ガラスを作成し、プラズマ耐食性を調査した。すると、全くドープしていない石英ガラス部材に比べてエッチング速度が40%～50%低下した。

【0006】しかし、ガラス体内部および表面部に微小泡が確認され、また特に、表面部分において、腐食部分と非腐食部分の差が大きくなり面荒れが増大するほか、微小結晶部分が発生して、時間とともにその部分から剥がれが多発し、微小窪みの形成とともに、パーティクルの発生が増大して、ウェーハ面上に付着して、ウェーハ不良が増大するなどの問題が生じた。また、これらの泡や窪みは、エッチングを促進させる為、ドープ金属の濃度が増大しても、比較的エッチング耐食性が向上しなかった。

【0007】というのも、F系プラズマガスと反応して生成するAlF<sub>3</sub>の沸点は1290℃で、SiF<sub>4</sub>よりもはるかに高温である為、SiF<sub>4</sub>部分が多量に腐食する一方で、AlF<sub>3</sub>部分は表面における昇華が少なく、エッチング量の差が拡大した為と推定される。また、ドープアルミニウムが局所集中していると、隣接するSiO<sub>2</sub>部分と明らかにエネルギー状態が異なる為、均衡が崩れて、その部分よりSiO<sub>2</sub>は、低エネルギーである結晶状態へ変態し易くなる。

【0008】この結晶部分は、目視では微小な白い異物として確認される。形成された結晶部分は、熱膨張度が石英ガラスと異なる為、温度変化によって剥離しやすい。また、局所的に集中した金属元素は、単体では、沸点がSiO<sub>2</sub>より低いので、SiO<sub>2</sub>の溶融加熱時には気体となって泡を形成する。表面近傍の泡部分は、温度変化によって破裂し易い。以上述べたこれらは全て、パーティクルの発生原因となる。また、泡や凹部分は、プラズマガスの集中を受けエッチング速度が増大しやすいので、ガラス全体のエッチング量も増大し、使用可能時間が減少してしまう。

【0009】本発明は、上記した知見に基づいてなされたもので、半導体製造に用いられるプラズマ反応用治具材料として、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れた石英ガラス及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の石英ガラスは、金属元素を含有しプラズマ耐食性を増大した石英ガラスであり、該金属元素の濃度が0.1～20wt%、OH濃度が100～2000ppm、石英ガラス体中の泡と異物の含有量が100cm<sup>3</sup>当たりの投影面積で100mm<sup>2</sup>未満で、可視光線の内部透過率が50%/cm以上であることを特徴とする。

【0011】上記金属元素としては、Sm、Eu、Yb、Pm、Pr、Nd、Ce、Tb、Gd、Ba、M

g、Y、Tm、Dy、Ho、Er、Cd、Co、Cr、Cs、Zr、Al、In、Cu、Fe、Bi、Ga及びTiからなる群から選択された1種又は2種以上を用いることができる。これらの金属元素のうちでZrが特に好適である。

【0012】これらの金属元素は、Siに比べて、弗化物となったときの沸点が高く、エッチングが進まない。上記金属元素は、沸点或いは昇華温度の高い順に記載しており、例えばSmFの沸点は、2427℃でありTiFの昇華温度は、284℃である。

【0013】これら以外の金属元素の弗化物の沸点または昇華温度は低すぎて、エッチングが進んでしまう。上記金属元素の含有濃度は、0.1～20wt%の範囲が好ましい。0.1wt%未満では、エッチング耐性の向上がなく、20wt%を超えると、いかなる条件においても、泡と異物が多発し、治具として使用に耐えるものではない。

【0014】本発明の石英ガラスの製造方法は、石英ガラス粉と金属元素化合物を混合した粉体を、ベルヌイ法により、雰囲気中の水素／酸素の分子量比が2～10の範囲である加熱領域で熔融堆積させることを特徴とする。上記水素／酸素の分子量比は、さらに好ましくは4～10、最も好ましくは6～10の範囲である。上記金属元素化合物としては、酸化ジルコニウム及び／又は硝酸ジルコニルが好適である。

【0015】これらの金属元素のドーピング方法の一つとして、石英粉と金属酸化物粉を混合したものをベルヌイ法で熔融堆積する方法がある。この方法の場合、加熱雰囲気を水素過多にすることにより、金属酸化物が効果的に還元分解され、酸化物状態での粒子固まりがなく、効果的に熱エネルギーが供給されて金属元素の石英粉表面への均一分散が効果的に進む。これにより、光散乱が抑制されて透明な、泡、異物の発生のない、ガラス体が得られる。

【0016】ベルヌイ法における加熱源として、酸素と水素ガスを使う場合は、水素／酸素の分子量比が2～10の範囲であることが効果的である。2未満では、酸素過多となり還元されず、10を超えると火炎が不安定になる。

【0017】金属元素は単独とは限らず、2種類以上混合しても全く問題ない。Zrを含有金属元素として考える場合、酸化物の融点が最も高いため、従来の方法では、いかなる手法をとっても白濁したり、泡、異物が多発したが、ベルヌイ法でこの雰囲気条件を選択することにより、極めて容易に透明体とすることが可能となった。

【0018】このときドーピングするZrの金属化合物は、酸化ジルコニウム、または、硝酸ジルコニウムが好適である。金属元素濃度は、0.1wt%未満では、耐プラズマ性に効果が無く、20wt%を超えると、いかなる

手法をとっても泡、異物の発生を抑制することができなかった。水素過多雰囲気中で加熱を行う為、ガラス体中は必然的にOH濃度が高くなり100～2000ppmとなった。

【0019】すなわち、本発明方法によれば、含有された金属元素の濃度が0.1～20wt%で、OH濃度が100～2000ppmで、石英ガラス体中の泡と異物の含有量が100cm<sup>3</sup>当たりの投影面積で100mm<sup>2</sup>未満で、可視光線の透過率が50%/cm以上である石英ガラスを得ることができる。

【0020】加熱熔融後、得られた透明石英ガラス体は、表面粗さが0.01～10μmの範囲になるように、精密研削、ファイアポリッシュ、或いは、フロスト溶液に漬けるなどの処理を施される。これらの加工方法によると、加工後の表面の微小クラックなどが除かれる為、プラズマエッチングプロセスでの初期パーティクル発生を抑制することができる。

【0021】一方、作成された石英ガラス体中には、製法起因によるOHが高濃度に残留する。OHが100ppm以上存在するとガラス体内部から拡散しようとするドーピング金属或いは、石英ガラス体を通過拡散しようとするアルカリ金属などをホールドする効果が高まり、ウェーハへの汚染を防止できる。

【0022】また、上記手法で1000℃以上の高温をかけて製造された石英ガラス体は、吸蔵ガスが予め放出されていて、1000℃以下では、2mol/m<sup>3</sup>以下のガスしか放出されなくなる。エッチングプロセスは、数100℃の温度域での工程であるので、実際のガス放出量はこれより少なく、放出ガスがウェーハに触れたりプラズマガス状態に影響を及ぼす現象を抑制される。

【0023】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげて説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので、限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0024】（実施例1）粒径が100～500μmの石英粒子28500gと、粒径1～20μmのZrO<sub>2</sub>粉1500gを混合し、酸水素火炎中に50g/minの速度で、1rpmで回転するターゲットインゴット上に熔融落下させ、200mmφ×400mmの石英ガラスインゴットを作成した。使用するガス条件は、H<sub>2</sub>が600リットル/min、O<sub>2</sub>が100リットル/minとした。

【0025】作成されたインゴットを加熱処理炉中にセットして、N<sub>2</sub>雰囲気中にて1kgの圧力で、1800℃に1HR保持して、400mmφ×100mmに成形した。得られたガラス成形体から350mmφ×20mm（厚さ）の円盤を切り出し、上下面を研削加工した。

【0026】表面のRa値は3.0μmで、円盤のOH濃度は300ppmであった。ガラス体中の泡と異物の

含有量は $100\text{ cm}^3$ 当たりの投影面積で $20\text{ mm}^2$ で、可視光線の透過率が $80\%/ \text{cm}$ 以上であった。

【0027】同じ石英ガラス成形体から切り出したサンプルで室温から $1000^\circ\text{C}$ までの温度領域で放出ガスの定性と定量をしたところ、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ のガスが総量で、 $0.4\text{ mol}/\text{m}^3$ 発生した。同様に切り出したサンプルのAl濃度を蛍光X線分析で測定すると $3.0\text{ wt}\%$ であった。

【0028】同様に、同じ石英ガラス体から $30\text{ mm}\phi \times 3\text{ mm}$ を切り出し、表面粗さを $Ra\ 3.0\ \mu\text{m}$ に研削したサンプルで、 $50\text{ sccm}$ 、 $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  ( $20\%$ )のプラズマガス中で、 $30\text{ mtorr}$ 、 $1\text{ kw}$ 、 $10\text{ HR}$ のエッチング試験を行った。試験前後の質量変化からエッチング速度を算出し、 $30\text{ nm}/\text{min}$ の結果を得た。

【0029】また、パーティクルの発生量については、エッチング後、サンプルのプラズマ照射面に同面積のSiウェーハを載せ、ウェーハの接触面の凹凸をレーザー散乱で検出し、パーティクルカウンターにて $0.3\ \mu\text{m}$ 以上のパーティクル個数を計測した。パーティクル個数は、 $10$ 個であった。

【0030】(実施例2) 粒径が $100\sim 500\ \mu\text{m}$ の石英粒子 $25000\text{ g}$ と、粒径 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉 $5000\text{ g}$ を混合し、酸水素火炎中に $50\text{ g}/\text{min}$ の速度で、 $1\text{ rpm}$ で回転するターゲットインゴット上に溶融落下させ、 $200\text{ mm}\phi \times 400\text{ mm}$ の石英インゴットを作成した。

【0031】使用するガス条件は、 $\text{H}_2$ が $600\text{ リットル}/\text{min}$ 、 $\text{O}_2$ が $100\text{ リットル}/\text{min}$ とした。作成されたインゴットを加熱処理炉中にセットして、 $\text{N}_2$ 雰囲気中にて $1\text{ kg}$ の圧力下で、 $1800^\circ\text{C}$ に $1\text{ HR}$ 保持して、 $400\text{ mm}\phi \times 100\text{ mm}$ に成形した。得られたガラス成形体から $350\text{ mm}\phi \times 20\text{ mm}$  (厚さ)の円盤を切り出し、上下面を研削加工した。

【0032】表面の $Ra$ 値は $3.0\ \mu\text{m}$ で、円盤のOH濃度は $300\text{ ppm}$ であった。石英ガラス体中の泡と異物の含有量は $100\text{ cm}^3$ 当たりの投影面積で $20\text{ mm}^2$ で、可視光線の内部透過率が $80\%/ \text{cm}$ であった。同様に切り出したサンプルのAl濃度を蛍光X線分析で測定すると $3.0\text{ wt}\%$ であった。

【0033】(比較例1) 粒径 $100\sim 500\ \mu\text{m}$ の石英粒子 $30000\text{ g}$ を混合し、カーボン鑄型に充填し、真空雰囲気において、 $1800^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ HR}$ の加熱処理を行い、 $400\text{ mm}\phi \times 100\text{ mm}$ の透明石英ガラス体を作成した。切り出したサンプルのAl濃度を蛍光X線分

析で測定すると、 $0.0\text{ wt}\%$ であった。また、実施例1と同様のサンプルを作成し、プラズマエッチングテストを行ったところ、エッチング速度は、 $120\text{ nm}/\text{min}$ であった。それ以外の評価結果は実施例1と同じであった。

【0034】(比較例2) 粒径 $100\sim 500\ \mu\text{m}$ の石英粒子 $28500\text{ g}$ と $\text{ZrO}_2$ 粉 $1500\text{ g}$ を混合し、カーボン鑄型に充填し、真空雰囲気において、 $1800^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ HR}$ の加熱処理を行い、 $400\text{ mm}\phi \times 100\text{ mm}$ の透明ガラス体を作成した。透明ガラス体内部には、泡と異物がそれぞれ、多数確認されて、含有量が $100\text{ cm}^3$ 当たりの投影面積で $20\text{ mm}^2$ で、可視光線の内部透過率が $40\%/ \text{cm}$ であった。切り出したサンプルのZr濃度を蛍光X線分析で測定すると $3.0\text{ wt}\%$ であった。また、実施例1と同様のサンプルを作成し、同様の評価を行ったところ、エッチング速度は、 $64\text{ nm}/\text{min}$ で、パーティクルの発生は $300$ 個に達した。それ以外の評価結果は、実施例1と同じであった。

【0035】(比較例3) 粒径 $100\sim 500\ \mu\text{m}$ の石英粒子 $17000\text{ g}$ と $\text{ZrO}_2$ 粉 $13000\text{ g}$ を混合し、実施例1と同様な方法で透明石英ガラス体を作成した。この石英ガラス体は白濁した。切り出したサンプルのAl濃度を蛍光X線分析で測定すると $21\text{ wt}\%$ であった。また、実施例1と同様のサンプルを作成し、同様の評価を行ったところ、エッチング速度は、 $50\text{ nm}/\text{min}$ であったが、パーティクルの発生は $800$ 個に達した。それ以外の評価結果は実施例1と同じであった。

【0036】上記した各実施例、比較例において、パーティクル発生量は、 $50$ 個以下の場合Siウェーハの使用可能部分は、 $90\%$ 以上であり、 $200$ 個を超えると、 $50\%$ 以下となり収率が低下した。またエッチング速度が、 $100\text{ nm}/\text{min}$ 以上のときは、 $100\text{ HR}$ 程度の使用時間で、 $0.6\text{ mm}$ のエッチング深さまで達し、部材として使用できないが、 $50\text{ nm}/\text{min}$ 以下になると、使用時間が $2$ 倍となり効果が確認され、特に $20\text{ nm}/\text{min}$ 以下となれば、非常に経済効果が大きくなった。

【0037】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明の石英ガラスは、半導体製造に用いられるプラズマ反応用治具材料として、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れているという効果を有している。また、本発明方法は、プラズマ耐食性に優れた石英ガラスを効率よく製造できるという利点を有している。

## フロントページの続き

(72)発明者 藤ノ木 朗  
東京都新宿区西新宿 1 丁目22番 2 号 信越  
石英株式会社内

F ターム(参考) 4G014 AH01  
4G062 AA18 BB02 BB20 CC01 CC04  
DA08 DB02 DB03 DB04 DC01  
DD01 DE01 DF01 EA01 EB01  
EC01 ED02 ED03 ED04 EE01  
EF01 EG02 EG03 EG04 FA02  
FA03 FA04 FB02 FB03 FB04  
FC02 FC03 FC04 FD01 FE01  
FF01 FG01 FH01 FJ02 FJ03  
FJ04 FK01 FL02 FL03 FL04  
GA02 GA03 GA04 GB01 GC01  
GD01 GE01 HH01 HH02 HH03  
HH04 HH05 HH06 HH07 HH08  
HH09 HH11 HH12 HH13 HH15  
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05  
JJ07 JJ10 KK01 KK02 KK03  
KK04 KK05 KK06 KK07 KK08  
KK10 MM16 MM23 MM40 NN34  
NN40  
5F004 AA16 BB29